

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

Pg 1 of 2

012337746 **Image available**

WPI Acc No: 1999-143853/199913

XRAM Acc No: C99-042194

Fire-resistant polycarbonate moulding material - contains 2 polycarbonates with different viscosities, vinyl copolymer, graft copolymer, phosphorus compound, fluorinated polyolefin and sub-micron inorganic compound

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: ALBERTS H; ECKEL T; KELLER B; WITTMANN D

Number of Countries: 082 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19734666	A1	19990218	DE 1034666	A	19970811	199913 B
WO 9907791	A1	19990218	WO 98EP4731	A	19980729	199914
AU 9892557	A	19990301	AU 9892557	A	19980729	199928
EP 1003817	A1	20000531	EP 98945108	A	19980729	200031
			WO 98EP4731	A	19980729	
BR 9811893	A	20000822	BR 9811893	A	19980729	200050
			WO 98EP4731	A	19980729	
CN 1266454	A	20000913	CN 98808057	A	19980729	200062
JP 2001512774	W	20010828	WO 98EP4731	A	19980729	200156
			JP 2000506282	A	19980729	
MX 2000001442	A1	20001001	MX 20001442	A	20000210	200158
KR 2001022764	A	20010326	KR 2000701364	A	20000210	200161

Priority Applications (No Type Date): DE 1034666 A 19970811

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19734666 A1 12 C08L-069/00

WO 9907791 A1 G C08L-069/00

Designated States (National): AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GE GH GM HU ID IL IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG ZW

AU 9892557 A C08L-069/00 Based on patent WO 9907791

EP 1003817 A1 G C08L-069/00 Based on patent WO 9907791

Designated States (Regional): BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

BR 9811893 A C08L-069/00 Based on patent WO 9907791

CN 1266454 A C08L-069/00

JP 2001512774 W 34 C08L-069/00 Based on patent WO 9907791

MX 2000001442 A1 C08K-003/00

KR 2001022764 A C08L-069/00

Abstract (Basic): DE 19734666 A

Fire-resistant thermoplastic moulding materials, containing (A) 5-95 pts. wt. of a mixture of two polycarbonates (A1) and A2) with relative solution viscosities (RSV) of 1.18-1.24 and 1.24- 1.34 respectively, in which the difference between the two RSV values is 0.06 or more and other polycarbonate(s) may be added to the mixture, (B) 0-50 pts. wt. vinyl (co)polymer based on unsaturated monomer(s), (C) 0.5-60 pts. wt. graft copolymer obtained by the graft polymerisation of at least two monomers selected from chloroprene, 1,3-butadiene, isoprene, styrene, acrylonitrile, ethylene, propylene, vinyl acetate and 1-18C alkyl (meth)acrylates, (D) 0.5-20 pts. wt. phosphorus compound of formula (I), (E) 0.05-5 pts. wt. fluorinated polyolefin and (F) 0.1-50 pts. wt. of a sub-micron inorganic compound with an average particle diameter (d50) of not more than 200 nm; in which R1-R4 = optionally halogenated 1-8C alkyl, optionally halogenated and/or 1-4C alkyl-substituted 5-6C cycloalkyl, 6-20C aryl or 7-12C aralkyl; n = 0 or 1; N = 0-30; X = 6-30C mono- or poly-nuclear aromatic residue. Also claimed are moulded products made from these materials.

USE - For the production of moulded products (claimed).

Applications include casings for domestic appliances (coffee machines, mixers etc.) and office machines, covering sheets for building applications, parts for cars and electrical components, and especially thin-walled casing parts for data technology applications.

ADVANTAGE - Polycarbonate-based moulding materials with very good processing properties, excellent flame resistance and excellent environmental stress cracking (ESC) resistance.

Dwg.0/0

Title Terms: FIRE; RESISTANCE; POLYCARBONATE; MOULD; MATERIAL; CONTAIN; VISCOSITY; VINYL; COPOLYMER; GRAFT; COPOLYMER; PHOSPHORUS; COMPOUND; FLUORINATED; POLYOLEFIN; SUB; MICRON; INORGANIC; COMPOUND

Derwent Class: A18; A23; A26; E11

International Patent Class (Main): C08K-003/00; C08L-069/00

International Patent Class (Additional): C08J-005/00; C08K-003/20; C08K-005/52; C08K-005/521; C08L-025/04; C08L-027/18; C08L-051/04; C08L-055/02; C08L-085/02; C08L-085-02; C08L-027-18; C08L-055-02; C08L-069/00; C08L-069-00; C08L-027-12

File Segment: CPI

Pg 2 of 2



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 197 34 666 A 1**

(51) Int. Cl. 6:
C 08 L 69/00

C 08 L 25/04
C 08 L 51/04
C 08 K 5/521
C 08 K 3/20
C 08 J 5/00
// (C08L 69/00,55:02)
C08L 33/04,33/20

(21) Aktenzeichen: 197 34 666.9
(22) Anmeldetag: 11. 8. 97
(43) Offenlegungstag: 18. 2. 99

(71) Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:
Eckel, Thomas, Dr., 41540 Dormagen, DE;
Wittmann, Dieter, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Keller,
Bernd, 47608 Geldern, DE; Alberts, Heinrich, Dr.,
51519 Odenthal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen
(57) Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthal-
tend ein Gemisch zweier aromatischer Polycarbonate A.1
und A.2 mit unterschiedlicher Lösungsviskosität, Vi-
nyl[co]polymerisat aus einem oder wenigstens zwei ethy-
lenisch ungesättigten Monomeren, Ppropfpolymerisat er-
hältlich durch Ppropfpolymerisation von wenigstens zwei
Monomeren ausgewählt aus Chloropren, Butadien-1,3,
Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat
und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der
Alkoholkomponente, Phosphorverbindung, fluoriertes
Polyolefin und anorganische Verbindung mit einem mitt-
leren Teilchendurchmesser bis zu 200 nm.

DE 197 34 666 A 1

DE 197 34 666 A 1

DE 197 34 666 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, insbesondere eine hervorragende Spannungsrißbeständigkeit und Flammenschutzverhalten aufweisen.

In EP-A 0 174 493 werden flammgeschützte, halogenhaltige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Ppropfcopolymer, Monophosphaten und einer speziellen Polytetrafluorethylen-Formulierung beschrieben. Im Brandverhalten und mechanischen Werte-Niveau sind diese Mischungen zwar ausreichend, aber bei hohen Verarbeitungstemperaturen können auf den Formkörpern Beeinträchtigungen der Oberflächenqualität auftreten. Außerdem zeigen Formkörper Defizite bei der Spannungsrißbeständigkeit.

In EP-A 0363 608 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Ppropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammeschutzadditive beschrieben. Zur Herstellung dünnwandiger Gehäuseteile ist die Spannungsrißbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

EP-A 771 851 beschreibt Formmassen, die aromatisches Polycarbonat, Ppropfcopolymer auf Basis von Dien-Kautschuk, SAN-Copolymer einem Phosphat und Tetrafluorethylen-Polymeren enthalten, wobei das Polycarbonat unterschiedliche Molekulargewichte hat. Als Bestandteil der Formmassen werden jedoch keine feinstteiligen anorganischen Verbindungen beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen herzustellen, die eine ausgezeichnete Spannungsrißbeständigkeit neben sehr guten Verarbeitungseigenschaften aufweisen, und die insbesondere zur Herstellung dünnwandiger Gehäuseteile geeignet sind.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß bei Verwendung bestimmter Gemische von Polycarbonaten mit jeweils deutlich unterschiedlichen Lösungsviskositäten in Kombination mit feinstteiligen anorganischen Verbindungen Polycarbonat-ABS-Formmassen resultieren, die eine deutlich bessere Spannungsrißbeständigkeit aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind daher flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend

25 A. 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 90, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-Teile eines Gemisches zweier aromatischer Polycarbonate A.1 und A.2 unterschiedlicher Lösungsviskosität, wobei

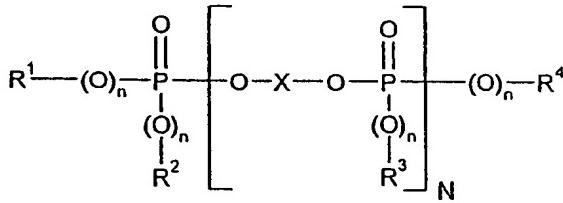
1. die relative Lösungsviskosität von A.1 1,19 bis 1,24 beträgt,
2. die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und

30 3. die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06 ist, wobei ein oder mehrere weitere Polycarbonate dem Gemisch aus A.1 und A.2 zugesetzt werden können,

B. 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile (Co)Polymerisat aus einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren,

C. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-Teile Ppropfpolymerate, erhältlich durch Ppropfpolymerisation von mindestens 2 Monomeren ausgewählt aus der Gruppe von Chloropren, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Etylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente,

D. 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teilen Phosphorverbindung der Formel (I)



(I)

50 worin
 R^1, R^2, R^3 und R^4 , unabhängig voneinander gegebenenfalls halogeniertes C_1-C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_5-C_6 -Cycloalkyl, C_6-C_{20} -Aryl oder C_7-C_{12} -Aralkyl, n unabhängig voneinander 0 oder 1,
 N 0 bis 30 und

55 X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,
E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

F. 0,01 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile A bis E feinstteilige anorganische Verbindung mit einem mittleren Teilchendurchmesser von kleiner gleich 200 nm, vorzugsweise kleiner gleich 150 nm, insbesondere kleiner gleich 100 nm.

Die Summe aller Gewichtsteile A + B + C + D + E + F ergibt 100.

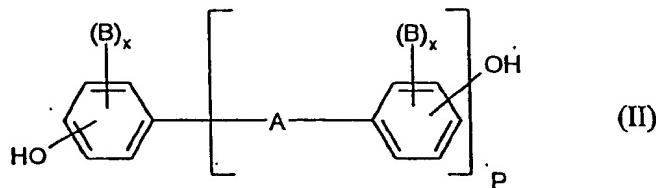
Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammwidrigkeit, Spannungsrißbeständigkeit und sehr guten Verarbeitungseigenschaften insbesondere zur Herstellung dünnwandiger Formteile (Datentechnik-Gehäuseteile), wo hohe Verarbeitungstemperaturen und -drücke zu einer erheblichen Belastung des eingesetzten Materials führen.

DE 197 34 666 A 1

Komponente A

Erfnungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (II)

5



10

worin

A eine Einfachbindung C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -S-, -SO₂-, -O-, -CO-, C₆-C₁₂-Arylen,

15

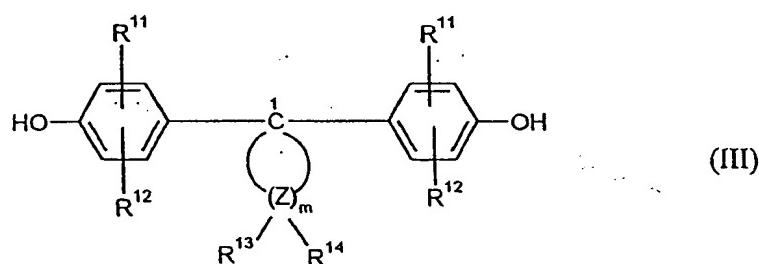
B Chlor, Brom,

x 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 sind

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (III),

20



25

30

worin

R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander, jeweils Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C₁-C₈-Alkyl, bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Benzyl,

35

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

R¹³ und R¹⁴ für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff; Methyl oder Ethyl, und

40

Z Kohlenstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R¹³ und R¹⁴ gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Geeignete Diphenole der Formel (III) sind z. B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

45

Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind Dihydroxydiphenylcycloalkane mit 5 und 6 Ring-C-Atomen im cycloaliphatischen Rest (m = 4 oder 5 in Formel (III) wie beispielsweise die Diphenole der Formeln

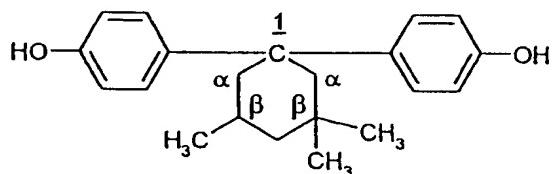
45

50

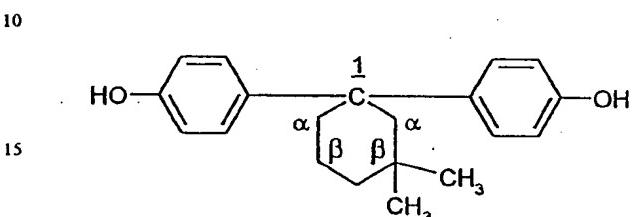
55

60

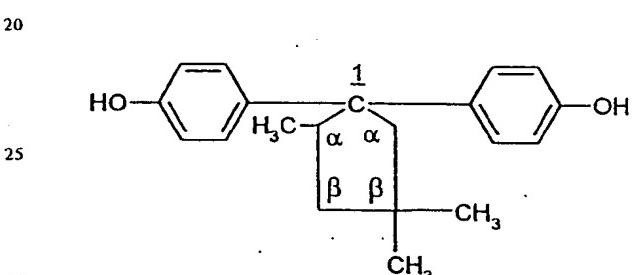
65



(IIIa)



(IIIb) und



(IIIc)

wobei das 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexen (Formel (IIIa) besonders bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate gemäß Komponente A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z. B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen, wie beispielsweise

Phloroglucin,

4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,

4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan,

40 1,3,4-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol,

1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan,

Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan,

2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan,

2,4-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-isopropyl)-phenol,

45 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol,

2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan,

Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester,

Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,

Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und

50 1,4-Bis-((4',4"-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol.

Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoësäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxypheryl)-propan.

55 55 Die aromatischen Polycarbonate der Komponente A können teilweise durch aromatische Polyestercarbonate ausgetauscht werden.

Die aromatischen Polycarbonate der Komponente A können auch Polysiloxan-Blöcke enthalten. Deren Herstellung wird beispielsweise in der DE-OS 33 34 872 und in der US-PS 3 821 325 beschrieben.

Aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 14 95 626, DE-OS 22 32 877, DE-OS 27 03 376, DE-OS 27 14 544, DE-OS 30 00 610, DE-OS 38 32 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z. B. DE-OS 30 77 934).

60 65 Die Herstellung aromatischer Polycarbonate und/oder aromatischer Polyestercarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäurehalogeniden, nach dem Phasengrenzflächen verfahren, gegebenenfalls unter Verwendung der Kettenabbrecher und gegebenenfalls unter Verwendung der trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweiger.

DE 197 34 666 A 1

Vorzugsweise haben die Polycarbonate A.1 und A.2 dieselben Strukturen, d. h. sie sind aus den gleichen Monomeren aufgebaut.

Besonders bevorzugt sind sowohl die Polycarbonate A.1 und A.2 als auch gegebenenfalls weiteres zugesetztes Polycarbonat A aus den selben Monomeren aufgebaut d. h. sie haben die gleiche chemische Struktur.

Ein weiteres Polycarbonat wird vorzugsweise bis zu einer Menge von 30 Gew.-% (bezogen auf die Menge aus A.1 und A.2) zugesetzt. 5

Bezogen auf das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 beträgt der Gewichtsanteil A.1 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-% und der Gewichtsanteil A.2 95 bis 5, vorzugsweise 90 bis 25 Gew.-%, insbesondere 90 bis 65 Gew.-%. 10

Das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 zeichnet sich dadurch aus, daß die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt, daß die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und daß die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06, insbesondere größer oder gleich 0,09 ist, d. h. relative Lösungsviskosität (A.2) minus relative Lösungsviskosität (A.1) $\geq 0,06$ insbesondere $\geq 0,09$ ist. Die relative Lösungsviskosität wird gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml. 15

Ein oder beide Polycarbonat-Bestandteile A.1 oder A.2 im Gemisch können ein recyceltes Polycarbonat sein. Unter recyceltem Polycarbonat werden solche Produkte verstanden, die bereits einen Verarbeitungs- und Lebenszyklus hinter sich haben und durch spezielle Aufarbeitungsverfahren von anhaftenden Verunreinigungen soweit befreit worden sind, daß sie für weitere Anwendungen geeignet sind. 15

Komponente B

20

Das thermoplastische Polymer B umfaßt (Co)Polymere von einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren (Vinylmonomeren) wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole (z. B. halogen- und/oder alkylkernsubstituiert), Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte Maleinimide und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente. 25

Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Die Formmasse kann auch verschiedene (Co)Polymerisate B enthalten. 25

Bevorzugte Vinyl-(Co)Polymerisate B sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol und/oder Methylmethacrylat (B.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-Aryl-substituiertem Maleinimid (B.2). 30

Der Gehalt an Monomeren B.1 im (Co)Polymer beträgt vorzugsweise 50 bis 99, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-%, der an Monomeren B.2 vorzugsweise 1 bis 50, besonders bevorzugt 40 bis 5 Gew.-%. 30

Besonders bevorzugte (Co)Polymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat. 35

Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente B sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000. 40

Besonders bevorzugte erfundungsgemäße (Co)Polymerisate B sind auch statistisch aufgebauten Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die bevorzugt durch eine kontinuierliche Masse oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können. 40

Die Anteile der beiden Komponenten der erfundungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt bei 5 bis 25 Gew.-%. 45

Anstelle von Styrol können die Polymeren auch kernsubstituierte Styrole, wie p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, enthalten. 45

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel M_n) der erfundungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemäß Komponente B können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60 000 bis 200 000. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.). 50

Komponente C

55

Die erfundungsgemäße Komponente C stellt Ppropfpolymerisate dar. Diese umfassen Ppropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chlорopren, Butadien-1,3, Isopropan, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z. B. in Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C. B. Bucknall, "Thoughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%. 60

Bevorzugte Ppropfpolymerisate C umfassen Ppropfpolymerisate aus:

- C.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus
C.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und
C.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C_1-C_4 -al-

DE 197 34 666 A 1

kyl- bzw. phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf C.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien- und/oder Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.

- 5 Bevorzugte Ppropfpolymerisate C sind z. B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)-Acrylsäurealkylestern gepropfte Grundlagen C.2 wie Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d. h. Copolymerisate der in der DE-OS 16 94 173 (=US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z. B. in der DE-OS 23 48 377 (=US-PS 3 919 353) beschrieben sind.
10 Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z. B. ABS-Polymerisate, wie sie z. B. in der DE-OS 20 35 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 22 48 242 (=GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.
Besonders bevorzugte Ppropfpolymerisate C sind erhältlich durch Ppropfreaktion von
15 α 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Ppropfpolymerisat C, mindestens eines (Meth)-Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth)-Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol, als Ppropfauflage C.1 auf.
20 β 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Ppropfpolymerisat C, eines Butadienpolymerats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf β, Butadienresten als Ppropfgrundlage C.2,

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Ppropfgrundlage β mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Ppropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Ppropfpolymerats C.2 0,05 bis 2 µm, vorzugsweise 0,1 bis 0,6 µm beträgt.
25 (Meth)-Acrylsäureester α sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.
Die Ppropfgrundlage β kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf β, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Ppropfgrundlage β besteht aus reinem Polybutadien.
30 Der Ppropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepropften Ppropfmonomeren zur Ppropfgrundlage und ist dimensionslos.
Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.
35 Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z. B. auch Ppropfpolymerisate aus

- 40 τ. 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur (-20°C als Ppropfgrundlage C.2 und
δ. 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren als Ppropfmonomere C.1.

45 Die Acrylatkautschuke τ der Polymerisate C sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf τ, anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethyl-hexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

50 Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

55 Bevorzugt vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugt vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacyloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

60 Die Menge der vernetzenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Ppropfgrundlage τ.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Ppropfgrundlage τ zu beschränken.

65 Bevorzugt "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage τ dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α-Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Ppropfgrundlage τ sind Emulsionspolymerisate, die einen Gehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Ppropfgrundlagen gemäß C.2 sind Silikonkautschuke mit ppropfaktiven Stellen, wie sie in DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 und DE-OS 36 31 539 beschrieben werden.

DE 197 34 666 A 1

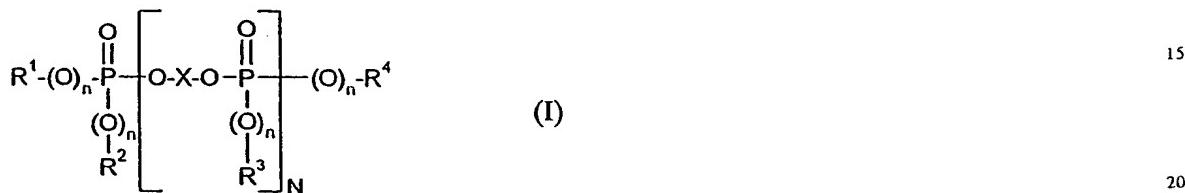
Der Gelgehalt der Ppropfgrund C.2 wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die Ppropfpolymerate C können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspensions-, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

Da bei der Ppropfreaktion die Ppropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Ppropfgrundlage aufgepropft werden, werden erfindungsgemäß unter Ppropfpolymeraten C auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Ppropfmonomere in Gegenwart der Ppropfgrundlage gewonnen werden.

Komponente D

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammeschutzmittel wenigstens eine organische Phosphorverbindung bzw. ein Gemisch organischer Phosphorverbindungen der Formel (I).



In der Formel haben R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen und/oder Alkylgruppen (vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl) substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (I) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen ab wie z. B. Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorinierten oder brominierten Derivaten. n in der Formel (I) kann, unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N kann Werte von 0 bis 30 annehmen.

Bei Gemischen von Phosphorverbindungen kann N durchschnittliche Werte von 0 bis 30 annehmen, vorzugsweise einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6. In diesem Gemisch können Monophosphorverbindungen und/oder oligomere Phosphorverbindungen enthalten sein. Im Falle von $N = 0$ beschreibt die Formel (I) Monophosphorverbindungen.

Phosphorverbindungen der Formel (I) sind vorzugsweise Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und/oder m-Phenylen-bis(diphenyl)-phosphat.

Mischungen aus Phosphorverbindungen der Formel (I) mit N -Werten von 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6 sind besonders bevorzugt.

Vorzugsweise werden in der Mischung monomere und oligomere Phosphorverbindungen der Formel (I) so gewählt, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allgemeinen aus 10 bis 90 Gew.-% aus dimeren und/oder oligomeren und aus 90 bis 10 Gew.-% aus Monophosphorverbindungen, vorzugsweise Mono-Phosphatverbindungen der Formel (I). Vorzugsweise werden die Mono-Phosphorverbindungen im Bereich von 12 bis 50, insbesondere von 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt von 15 bis 40 Gew.-% mit der komplementären Menge an oligomeren Phosphorverbindungen gemischt.

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind bekannt (vgl. z. B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z. B. Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein, Bd. 6, S. 177).

Komponente E

Die fluorisierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C, in der Regel von über 100°C, Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchengrößendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1.000, vorzugsweise 0,08 bis 20 µm. Im allgemeinen haben die fluorisierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm³.

Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerate.

Die fluorisierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 bis 494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623 bis 654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970 bis 1971, Band 47, Nr. 10A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 bis 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freien Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat bei Drücken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten siehe z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte

DE 197 34 666 A 1

dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1.000 nm liegen.

Erfnungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchen-durchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vor-zugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Ppropfpolymerisate C eingesetzt.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teil-chendurchmessern von 100 bis 1.000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.

10 Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus C und E wird zuerst eine wässrige Emulsion (Latex) eines Ppropfpolymerisates C mit mittleren Latexteilchendurchmessern von 0,05 bis 2 µm, insbesondere 0,1 bis 0,6 µm, mit einer fein-teiligen Emulsion eines Tetraethylenpolymerisates E in Wasser mit mittleren Teilchendurchmessern von 0,05 bis 20 µm, insbesondere von 0,08 bis 10 µm, vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%.

15 Die wässrige Emulsion des Ppropfpolymerisats C besitzt Feststoffgehalte von 25 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente C schließt den Anteil des Ppropfpolymerisats in der koagu-lierten Mischung aus Ppropfpolymerisat und fluorierten Polyolefinen nicht mit ein.

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Ppropfpolymerisat C zum Tetrafluorethylenpolymerisat E bei 20 95 : 5 bis 60 : 40. Die Emulsionsmischung wird in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Ge-fricrtrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischer Salzen, Säuren, Basen oder organi-schen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

25

Komponente F

Feinstteilige anorganische Verbindungen gemäß Komponente F bestehen aus Verbindungen eines oder mehrerer Me-talle der 1. bis 5. Hauptgruppe und 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems nach Mendelejew, bevorzugt 2. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt 3. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe mit den

30 Elementen Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder Silicium.

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Car-bonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phospite oder Phosphonate.

35 Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, Al(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, Eisenoxide, NaSO₄, BaSO₄, Vanadiumoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Si-likate, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate. Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar. Des-weiterten können diese nanoskaligen Partikeln mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit der Matrix zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile organische Oberflä-chen erzeugen.

40 Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, vorzugsweise kleiner gleich 150 nm, insbe-sondere von 1 bis 100 nm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d₅₀, ermittelt durch Ul-trazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

45 Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Solen oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

45 Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z. B. in Flammenschutzadditiven, anderen Additiven, Mo-nomeren, Lösungsmitteln oder in Thermoplaste A die Cofällung von Dispersionen der Komponenten B oder C mit Dis-persion, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

50 Die erfundungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungs-mittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfundungsgemäßen Formmassen können gegebenenfalls von Verbindungen der Formel (I) verschiedene Flamm-schutzmittel in einer Menge bis zu 20 Gew.-Teilen enthalten. Bevorzugt sind synergistisch wirkende Flammenschutzmittel. Beispielhaft werden als weitere Flammeschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Te-trabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze oder Siloxanverbindungen genannt. Die erfundungsgemäßen Formmassen können gege-benenfalls von den anorganischen Verbindungen F abweichende anorganische Substanzen enthalten wie beispielsweise an-organische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-hydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxid, Antimon-oxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkon-oxid, Zirkon-hydroxid, Molybdän-oxid, Ammonium-molybdat, Zink-borat, Ammonium-borat, Barium-metaborat und Zinnoxid.

55 Die erfundungsgemäßen Formmassen enthalten die Komponenten A bis F und gegebenenfalls weitere bekannte Zu-sätze wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, wer-den hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenkettern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schnellcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der oben erwähnten koagulierten Mischung einge-setzt wird.

65 Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

DE 197 34 666 A 1

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Computer, Drucker, Monitore oder Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen (z. B. Datentechnik-Gehäuseteile), wo besonders hohe Ansprüche an das Fließverhalten und Spannungsrißbeständigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der obengenannten sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele

5

10

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Komponente A

A

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

A.1

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,284, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

A.2

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,200, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

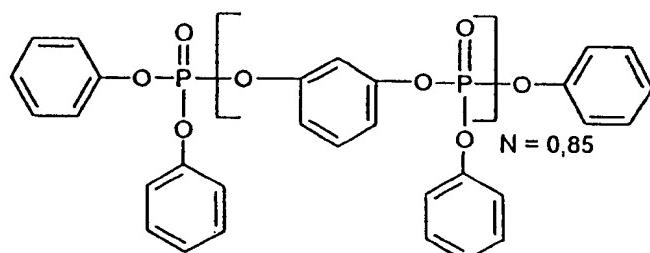
Komponente B

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente C

Pfropfcopolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72 : 28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente D



Komponente E

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß Komponente C in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat C zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05, und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,4 μm .

DE 197 34 666 A 1

Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats C vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff; phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO₄ (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

10 Komponente F

Als feinstteilige anorganische Verbindung wird Pural 200, ein Aluminiumoxidhydroxid (Fa. Condea, Hamburg, Deutschland), eingesetzt. Die mittlere Teilchengröße des Produktes beträgt ca. 50 nm.

15 Herstellung und Prüfung der erfundungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis F erfolgt auf einem 3-l-Innenknetier. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung 80 × 10 × 20 4 mm³ bei Raumtemperatur.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460.

Das Spannungsrißverhalten wird an Stäben der Abmessung 80 × 10 × 4 mm³, Massetemperatur 260°C untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt und 5 min bei Zimmertemperatur im Testmedium simultan gelagert. Die Vordehnung ε_x beträgt 0,2 bis 2,5%. Das Spannungsrißverhalten wird über die Rißbildung bzw. den Bruch in Anhängigkeit der Vordehnung beurteilt.

Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die erfundungsgemäßen Formmassen eine sehr gute Eigenschaftskombination der mechanischen Eigenschaften, insbesondere eine unerwartete Verbesserung der Spannungsrißbeständigkeit sowie eine gute Flammwidrigkeit im Vergleich zu den Formmassen, welche keine feinstteiligen anorganischen Pulver (Komponente F) enthalten.

35

40

45

50

55

60

65

DE 197 34 666 A 1

Tabelle 1

Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1	2	3	5
	Vergleich	Vergleich	erfindungsgemäß	
Komponenten				
[Gew.-Teile]	79	-	-	10
A	-	-	-	
A1	-	49	49	
A2	-	30	30	15
B	5	5	5	
C	5	5	5	
D	5,5	5,5	5,5	20
E	3	3	3	
F	-	-	1,0	
Entformungsmittel	0,5	0,5	0,5	25
η_{rel}	1.252	1.252	1.252	
Eigenschaften:				
Vicat/B ₁₂₀ [°C]	114	115	115	30
Kerbschlagzähigkeit:				
[kJ/m ²]	44	46	46	
ESC-screening				
5 min/ 1,0 %				35
ESC-screening				
5 min/ 0,8 %		BR 5:00	BR 5:00	40
ESC-screening				
5 min/ 0,6 %	BR 3:14	KR+OR	KR+OR	
ESC-screening				45
5 min/ 0,4 %	KR			
MVR 240°C/5 kg	16,0	16,4	16,6	
ml/10 min				50
Brand	V-2	nb*	V-0	
UL 94 V (1,6 mm)				

55

*nb = nicht bestanden

Patentansprüche

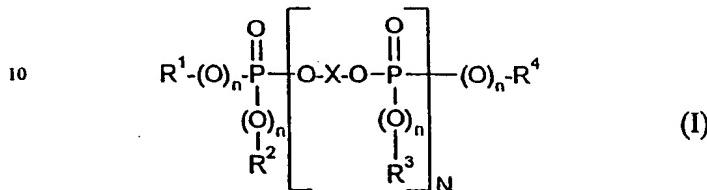
60

1. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend
 - A. 5 bis 95 Gew.-Teile eines Gemisches zweier aromatischer Polycarbonate A.1 und A.2 mit unterschiedlicher Lösungviskosität, wobei
 1. die relative Lösungviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt,
 2. die relative Lösungviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und
 3. die Differenz der relativen Lösungviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06 ist,
- wobei ein oder mehrere weitere Polycarbonate dem Gemisch aus A.1 und A.2 zugesetzt werden können,

65

DE 197 34 666 A 1

- B. 0 bis 50 Gew.-Teile Vinyl(co)polymerat aus einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren,
 C. 0,5 bis 60 Gew.-Teile Ppropfpolymerat erhältlich durch Ppropfpolymerisation von wenigstens zwei Monomeren ausgewählt aus Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente,
 D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung der Formel (I)



- worin
 R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl, n unabhängig voneinander 0 oder 1,
 N 0 bis 30 und
 X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,
 E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin
 F. 0,01 bis 50 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile aus A) bis E) feinstteilige anorganische Verbindung mit einem mittleren Teilchendurchmesser von kleiner gleich 200 nm,
2. Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) N einen Wert von 0,3 bis 20 besitzt.
 3. Formmassen gemäß Anspruch 1 und 2, wobei Komponente B ein (Co)Polymer von einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren ausgewählt aus Styrol, α-Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte Maleiniimide und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.
4. Formmassen gemäß Ansprüche 1 bis 3, wobei in Formel (I) R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander, C₁-C₄-Alkyl, ein jeweils gegebenenfalls mit Halogen- und/oder Alkylgruppen substituiertes Phenyl, Naphtyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl, bedeutet und X sich von Diphenolen, ausgewählt aus Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon, gegebenenfalls chloriert oder bromiert, ableitet.
5. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Phosphorverbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Triketosylphosphat, Diphenylketosylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylketosylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid, Triketosylphosphinoxid und/oder m-Phenylen-bis(diphenyl)phosphat.
6. Formmassen nach Anspruch 1, wobei als fluorierte Polyolefine E, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und/oder Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerate eingesetzt werden.
7. Formmassen nach Anspruch 1 enthaltend als Komponente F Verbindungen der 1. bis 5. Hauptgruppe und 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit dem Element Sauerstoff; Schwefel, Bor, Kohlenstoff; Phosphor, Stickstoff; Wasserstoff oder Silicium.
8. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, worin Komponente F ausgewählt ist aus TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, Zinkborat, NaSO₄, BaSO₄, Vanadiumoxide und/oder Silikate.
9. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, worin der mittlere Teilchendurchmesser der Komponente F kleiner gleich 150 nm beträgt.
10. Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformmasse wenigstens eines weiteren von Komponente D verschiedenen Flammeschutzmittels enthalten.
11. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend 10 bis 90 Gew.-Teile der Komponente A), gegebenenfalls 2 bis 30 Gew.-Teile der Komponente B), 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente C) und 1 bis 18 Gew.-Teile der Komponente D) 0,1 bis 1 Gew.-Teile E) und 0,1 bis 10 Gew.-Teile F).
12. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend als Ppropfgrundlage C.2 einen Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk.
13. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, welche mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika enthalten.
14. Verwendung der Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Formkörpern.
15. Formkörper, hergestellt aus Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

60

65